

文章编号:1001-6880(2018)6-0990-07

山楂核干馏油 GC-MS 主要成分分析及含量测定

温 娜¹, 刘妍如^{1*}, 陆世海², 唐志书^{1*}, 刘红波¹, 宋忠兴¹, 王明耿², 钱大伟³¹陕西中医药大学 陕西省中药资源产业化协同创新中心 陕西省创新药物研究中心, 咸阳 712000;²山东步长制药股份有限公司, 菏泽 274000; ³南京中医药大学 江苏省方剂高技术研究重点实验室

江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 南京 210023

摘要:本研究目的在于建立气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析山楂核干馏油中挥发油、脂溶性成分以及气相色谱法(GC-FID)同时测定山楂核干馏油中活性成分的定量分析方法。采用GC-MS法对山楂核干馏油化学成分进行分析,共分析出62种化学成分,用峰面积归一化法测定各成分的相对百分含量,含量最高的化合物为醛类,占总量的55.96%。以GC-FID法同时测定山楂核干馏油中的主要成分的含量(糠醛、愈创木酚、2,6-二甲基苯酚、2-甲基苯酚、苯酚、2-甲氧基-4-甲基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、四氯愈创木酚、1,2,3-三甲氧基苯、3,4,5-三甲氧基甲苯),测得加样回收率范围为100.06%~102.44%,RSD范围为2.98%~4.57%。本方法准确、简便、重复性好,为山楂核干馏油制剂的内在质量控制及提升废弃物山楂核循环利用价值提供依据。

关键词:山楂核干馏油;气相色谱-质谱联用法;气相色谱法;同时测定

中图分类号:R932;Q946

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2018.6.013

Identification and Simultaneous Determination of Aldehydes and Phenols in the Hawthorn Seeds Dry Distillated Oil

WEN Na¹, LIU Yan-ru^{1*}, LU Shi-hai², TANG Zhi-shu^{1*}, LIU Hong-bo¹,
SONG Zhong-xing¹, WANG Ming-geng², QIAN Da-wei³

¹Shanxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Basic and New Drug Research,
Shaanxi Center for innovative drugs research, Shaanxi University of Traditional Chinese Medicine,
Xianyang, Shaanxi 712000, China; ²Shandong Buchang Pharmaceutical Co., Ltd., Heze,
Shandong 274000, China; ³Jiangsu Provincial Key Laboratory of Prescription High-tech Research,
Jiangsu University of Traditional Chinese Medicine, Center for Synergistic Innovation of Traditional Chinese
Medicine Resource Industrialization in Jiangsu Province, Nanjing 210023, China

Abstract: To develop a simple gas chromatography method for simultaneous determining aldehydes and phenols in hawthorn seeds dry distilled oil. Firstly, a systematic characterization strategy by using GC-MS/MS analysis was carried out and the relative contents of the compounds were determined by using the normalization method. The NIST identified 62 compounds, The main components are aldehydes which account for 55.96% of the total content, The content of an GC-FID method for determination of main components in hawthorn seeds dry distilled oil (furfural, guaiacol, 2,6-two methyl phenol, 2-methyl phenol, phenol, 2-methoxy-4-methyl phenol, 2,6-two methoxy phenol, Tetrachloroguaiacol, 1,2,3-trimethyl benzene, 3,4,5-Trimethoxy toluene), The recovery range is 100.06%-102.44%, and the range of RSD is 2.98%-4.57%. In conclusion, the established GC-FID test method is simple, rapid, accurate, sensitive and reproducible. It is suitable for the quantitative analysis of the 10 active compounds in hawthorn seeds dry distilled oil.

Key words: seeds of hawthorn; dry distillated oil; GC-MS; GC-FID; simultaneous determination

收稿日期:2017-11-01

接受日期:2018-03-21

基金项目:国家中药标准化项目(ZYBZH-C-QIN-45);国家自然科学基金(81501229);陕西省科学技术研究发展计划(2014K14-03-01);陕西省科技资源开放共享平台项目(2015FWPT-01)

*通信作者 Tel: 86-29-38182207; E-mail: yanzi_2203@aliyun.com;
tzs6565@163.com

山楂核干馏油是以蔷薇科山楂属植物山里红(*Crataegus pinnatifida* Bge var. *major* N. E. Br.)的种子即山楂核为原料,经干馏制备工艺精制而成^[1]。一直以来人们对山楂果实和叶的研究相对较多^[2-6],山楂核资源丰富,但开发利用很少而被大量浪费,现代药理研究表明:山楂核提取的干馏油,对多种细

菌、真菌、病毒和黑色枯草芽孢等均有明显的杀灭功效,制成的“红核妇洁洗液”可以用于产科术前的常规灌洗,还有抗疮疡、止痛、止痒和消肿的药理活性,临床常用于治疗霉菌性阴道炎和非特异性阴道炎。另据报道,山楂核干馏油还有防癌、软化血管和调节血脂的作用^[7-11]。为此,本文利用 GC-MS 法对其化学成分进行分析鉴定,采用 GC-FID 法对其中的主要活性成分进行定量测定^[12-14]。以期为更加深入研究山楂核干馏油提供参考资料,也为废弃物山楂核及其资源化利用与产业化开发提供科学依据。

1 实验材料

1.1 样品来源

15 批山楂核干馏油由山东步长制药股份有限公司提供。

1.2 仪器与试药

Shimadzu CCMS-2010EV 气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司);7890B 气相色谱仪(美国安捷伦公司)。

乙醇(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);甲醇(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

对照品:糠醛(批号:P1118235,含量为 99%,上海阿达玛斯试剂有限公司);愈创木酚(批号:K1621103,含量 ≥ 99%,上海阿拉丁试剂有限公司);2,6-二甲基苯酚(批号:118554,含量为 99.9%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);2-甲基苯酚(批号:G126446,含量为 99.5%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);苯酚(批号:G126401,含量为 99.9%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);2-甲氧基-4-甲基苯酚(批号:C10027681,含量为 98%,上海麦克林生物科技有限公司)。

公司);2,6-二甲氧基苯酚(批号:D22M681,含量 ≥ 98%,上海安普实验科技股份有限公司);四氯愈创木酚(批号:G1265616,含量为 99.9%,上海麦克林生物科技有限公司);1,2,3-三甲氧基苯(批号:J2020005,含量 ≥ 99.0%,上海安普实验科技股份有限公司);3,4,5-三甲氧基甲苯(批号:J2030005,含量为 98.0%,上海安普实验科技股份有限公司)。

2 方法与结果

2.1 山楂核干馏油 GC-MS 成分分析

2.1.1 GC-MS 分析条件

气相色谱条件:HP-5(聚二甲基硅氧烷)石英毛细管柱($30\text{ m} \times 0.20\text{ mm} \times 0.33\text{ }\mu\text{m}$)程序升温:炉温 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 6 min , $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。进样口温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 载气为氮气, 进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

质谱条件:电子轰击(EI),电子能量 70 eV ,传输线温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,离子源温度 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$,电子倍增器电压 240 V ,扫描范围 $20 \sim 500\text{ amu}$ 。

2.1.2 样品测定

按上述试验方法和条件进行 GC-MS 分析,获得山楂核干馏油成分的总离子流图(见图 1),通过 NIST2008 质谱数据库检索并进行比对,结果见表 1。

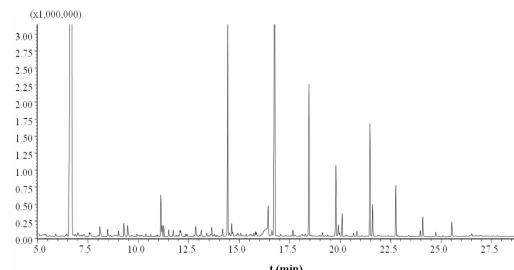


图 1 山楂核干馏油成分 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 1 GC-MS total ion chromatogram (TIC) of hawthorn seeds dry distilled oil

表 1 山楂核干馏油 GC-MS 成分鉴定

Table 1 Identification results of components in hawthorn seeds dry distillated oil by GC-MS

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 t_R (min)	相对含量 Relative content (%)
1	1-环丙基-2-丙酮 1-propyl-2-acetone	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	5.355	0.06
2	3,4-己二酮 3,4-hexanedione	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	5.420	0.05
3	戊酸甲酯 Methyl valerate	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	6.385	0.04
4	糠醛 furfural	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	6.695	54.66
5	3-甲基-3-戊烯-2-酮 3-methyl-3-amyl-2-ketone	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	6.860	0.04
6	(R)-(+)-3-甲基环戊酮(R)-(+)-3-methyl cyclic ketone	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	7.300	0.07

续表1(Continued Tab. 1)

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 <i>t_R</i> (min)	相对含量 Relative content (%)
7	呋喃甲醇 Furan methanol	C ₅ H ₆ O ₂	7.565	0.10
8	2-丁酮 2-butanone	C ₄ H ₈ O	7.620	0.17
9	5-甲基-2(3H)-呋喃酮 5-methyl-2 (3H)-furan ketone	C ₅ H ₆ O ₂	8.010	0.07
10	1-(乙酰氧基)-2-丙酮 1-(acetoxy)-2-acetone	C ₅ H ₈ O ₃	8.090	0.38
11	2,5-二甲氧基四氢呋喃 2,5-two methoxy tetrahydrofuran	C ₆ H ₁₂ O ₃	8.470	0.25
12	苯酚 phenol	C ₆ H ₆ O	9.263	0.01
13	2-甲基环戊酮 2-methyl cyclic ketone	C ₆ H ₁₀ O	9.280	0.44
14	2-呋喃基乙酮 2-furan ethyl ketone	C ₇ H ₈ O ₂	9.465	0.41
15	2,5-己二酮 2,5-hexanedione	C ₆ H ₁₀ O ₂	10.080	0.05
16	6-甲基-3-庚炔 6-methyl-3-propargyl	C ₈ H ₁₄	10.370	0.09
17	2-甲基-1,3-戊二烯 2-methyl-1,3-cyclopentadiene	C ₆ H ₁₀	10.610	0.06
18	(E,E)-2,4-庚二烯醛 (E,E)-2,4-trans aldehyde	C ₇ H ₁₀ O	10.950	0.07
19	5-甲基-2-糠醛 5-methyl-2-furfural	C ₆ H ₆ O ₂	11.105	1.18
20	3,3-二甲基-2-丁酮 3,3-two methyl-2-butanone	C ₆ H ₁₂ O	11.165	0.30
21	1-(乙酰氧基)-2-丁酮 1-(acetoxy)-2-butanone	C ₆ H ₁₀ O ₃	11.255	0.29
22	2-呋喃甲酸甲酯 2-furan methyl formate	C ₆ H ₆ O ₃	11.500	0.18
23	苯氨基甲酸酯 Phenyl carbamate	C ₇ H ₇ NO ₂	11.720	0.17
24	4-氧代戊酸甲酯 Methyl 4-oxopentanoate	C ₆ H ₁₀ O ₃	11.870	0.03
25	乙酸-2-呋喃甲醇酯 Acetic acid-2-furan methanol ester	C ₇ H ₈ O ₃	12.055	0.18
26	丁酸丙烯酯 Allyl butyrate	C ₇ H ₁₂ O ₂	12.345	0.07
27	1-(2-呋喃基)-1-丙酮 1-(2-furan)-1-acetone	C ₇ H ₈ O ₂	12.410	0.07
28	3-甲基环戊酮 3-methyl cyclic ketone	C ₆ H ₁₀ O	12.835	0.30
29	3,4-二甲基-2,5-呋喃二酮 3,4-two methyl-2,5-furan two ketone	C ₆ H ₈ O ₃	13.015	0.07
30	2,3-二甲基-2-环戊稀-1-酮 2,3-dimethyl-2-cyclopentane-1-one	C ₇ H ₁₀ O	13.115	0.24
31	1-甲基-4-亚硝基苯 1-methyl-4-nitroso benzene	C ₇ H ₁₆ NO	13.380	0.13
32	2-甲基苯酚 2-methyl phenol	C ₇ H ₈ O	13.630	0.26
33	乙酰苯 Acetyl benzene	C ₈ H ₈ O	13.920	0.05
34	2-甲氧基-4-甲基苯酚 2-methoxy-4-methyl phenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	13.962	0.02
35	愈创木酚 Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	14.430	7.23
36	3-乙基-2-羟基-2-环戊酮 3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopentane	C ₇ H ₁₂ O	14.520	0.08
37	苯甲酸甲酯 Methyl benzoate	C ₈ H ₈ O ₂	14.630	0.33
38	2,6-二甲基苯酚 2,6-two methyl phenol	C ₈ H ₁₃ O	14.900	0.07
39	2-甲基苯并呋喃 2-methyl benzofuran	C ₉ H ₈ O	14.945	0.11
40	3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮 3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopentane-1-ketone	C ₇ H ₁₀ O ₂	15.075	0.08
41	5-乙基-2-糠醛 5-ethyl-2-furfural	C ₇ H ₈ O ₂	15.355	0.05
42	2,3-二甲基苯酚 2,3-Dimethylphenol	C ₈ H ₁₃ O	15.855	0.09
43	3-羟基苯乙酮 3-hydroxy Acetophenone	C ₈ H ₈ O ₂	16.100	0.11
44	4-(5-甲基-2-呋喃基)-2-丁酮 4-(5-methyl-2-furan)-2-butanone	C ₈ H ₁₂ O ₂	16.205	0.32
45	2,5-二甲基苯酚 2,5-two methylphenol	C ₈ H ₁₃ O	16.285	0.70

续表1(Continued Tab. 1)

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 t_R (min)	相对含量 Relative content (%)
46	4-甲基愈创木酚 4-methyl guaiacol	C ₈ H ₁₀ O ₂	16.750	13.13
47	3,4-二甲氧基甲苯 3,4-two methoxy toluene	C ₉ H ₁₅	17.650	0.15
48	3,4,5-三甲氧基甲苯 3,4,5-trimethoxy toluene	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	17.684	0.01
49	3,5-二甲氧基甲苯 3,5-two methoxy toluene	C ₉ H ₁₅	18.265	0.08
50	对甲氧基乙基苯酚 P-methoxy ethyl phenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	18.445	3.96
51	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 2-methoxy-4-vinyl phenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	19.125	0.11
52	2,6-二甲氧基苯酚 2,6-two methoxy phenol	C ₈ H ₁₅	19.785	2.01
53	1,4-二甲氧基-2,3-二甲基苯 1,4-two methoxy-2,3-two methyl benzene	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	19.960	0.10
54	2-甲氧基-4-丙基苯酚 2-methoxy-4-propyl phenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	20.095	0.60
55	1,2,3-三甲氧基苯 1,2,3-trimethoxy benzene	C ₉ H ₁₂ O ₃	21.470	3.04
56	苯乙酸-2-甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯(酚)酯 Phenylacetic acid-2-methoxy-4-(2-allyl)-benzene (phenol) ester	C ₁₈ H ₁₈ O ₃	21.600	0.84
57	1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯 1,2,3-trimethyl methoxy-5-methyl benzene	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	22.755	1.32
58	4-羟基-3-甲氧基苯丙酮 4-hydroxy-3-methoxy acetone	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	22.850	0.03
59	2,6-二甲基-4-硝基苯酚 2,6-two methyl-4-nitrophenol	C ₈ H ₁₅ O ₃ N	24.090	0.54
60	1-(2-甲氧苯基)-2-硝基乙烯 1-(2-methoxy phenyl)-2-nitro ethylene	C ₉ H ₉ NO ₃	25.090	0.03
61	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚 2,6-two methoxy-4-(2-allyl)-phenol	C ₁₁ H ₁₃ O ₃	25.530	0.45
62	4-乙酰基-3-蒈烯 4-acetyl-3-carene	C ₁₂ H ₁₈ O	26.525	0.07

2.2 山楂核干馏油主要成分的含量测定

2.2.1 GC-FID 条件

气相色谱条件:HP-5(聚二甲基硅氧烷)石英毛细管柱($30\text{ m} \times 0.20\text{ mm} \times 0.33\text{ }\mu\text{m}$)程序升温:炉温 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 6 min , $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $260\text{ }^\circ\text{C}$,进样口温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$,载气为氮气,进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

2.2.2 对照品储备液制备

取适量对照品,精密称定,以无水乙醇溶解、定容,配制成浓度分别为糠醛 8.00 mg/mL 、愈创木酚 4.30 mg/mL 、2-甲基苯酚 1.10 mg/mL 、苯酚 1.01 mg/mL 、2-甲氧基-4-甲基苯酚 4.60 mg/mL 、2,6-二甲氧基苯酚 4.00 mg/mL 、四氯愈创木酚 1.02 mg/mL 、1,2,3-三甲氧基苯 1.00 mg/mL 和3,4,5-三甲氧基甲苯 1.01 mg/mL 的单标对照品储备液。继以无水乙醇配制成不同浓度的对照品混合溶液, $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜滤过,备用。

2.2.3 供试品溶液制备

精密吸取山楂核干馏油 1 mL ,置 10 mL 量瓶中,加 3 mL 无水乙醇溶解后稀释定容至刻度,摇匀, $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜滤过,即得供试品溶液。

2.3 方法学考察

2.3.1 仪器精密度

取“2.2.2”项下方法制备的对照品混合储备液,连续进样 6 次,按照“2.2.1”项下色谱条件测定,结果表明,对照品混标溶液 RSD 值均小于 1.59% ,说明仪器的精密度良好。

2.3.2 重复性

按照“2.2.3”项下方法平行制备供试品溶液 6 份,按“2.2.1”项下色谱条件分别进样,结果表明, 10 种对照品的 RSD 值均小于 1.52% ,表明方法的重复性良好。

2.3.3 稳定性

按照“2.2.3”项下方法平行制备供试品溶液,依据“2.2.1”项下色谱条件在 0 、 2 、 4 、 6 、 8 、 10 、 12 h 取样测定,结果表明, 10 种对照品的 RSD 值均小于 1.32% ,表明供试品溶液在 12 h 内稳定。

2.3.4 标准曲线

分别精密移取质量浓度为 $1.32\sim 6208\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ 的对照品混合液 $1\text{ }\mu\text{L}$,按照“2.2.1”项下色谱条件进行测定。以对照品的浓度为横坐标(X),色谱峰的平均峰面积为纵坐标(Y),绘制标准曲线,其回归方程、相关系数、浓度范围见表2,结果表明这些化合物在相应的浓度范围内,其峰面积值和浓度呈现出良好的线性关系。

表 2 回归方程和线性范围

Table 2 Regression equations and linear ranges of the 10 reference substance

对照品 Reference substance	线性方程 Calibration curve	相关系数 <i>r</i>	线性范围 Linear range ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
糠醛 Furfural	$Y = 82.043 X + 8.5756$	0.9992	2483 ~ 6208
愈创木酚 Guaiacol	$Y = 167.6 X + 3.1279$	0.9997	170.4 ~ 426
2,6-二甲基苯酚 2,6-Two methyl phenol	$Y = 587.43 X - 1.2493$	0.9999	2.76 ~ 6.9
2-甲基苯酚 2-Methyl phenol	$Y = 420.65 X - 6.2537$	0.9994	15.6 ~ 41.85
苯酚 Phenol	$Y = 471.26 X - 7.6801$	0.9994	17.7 ~ 44.25
2-甲氧基-4-甲基苯酚 2-Methoxy-4-methyl phenol	$Y = 194.74 X - 2.1463$	0.9996	180.42 ~ 451.05
2,6-二甲氧基苯酚 2,6-Two methoxy phenol	$Y = 259.77 X + 5.9244$	0.9995	156.6 ~ 391.5
四氯愈创木酚 Tetrachloroguaiacol	$Y = 828.94 X - 1.8781$	1.0000	10.86 ~ 27.15
1,2,3-三甲氧基苯 1,2,3-Trimethoxy benzene	$Y = 383.8 X + 0.0124$	0.9996	8.94 ~ 22.35
3,4,5-三甲氧基甲苯 3,4,5-Trimethoxy toluene	$Y = 399.03 X + 5.6547$	0.9993	1.32 ~ 2.4

2.3.5 加样回收率试验

取已知含量的山楂核干馏油, 分别加入适量对照品溶液, 按照“2.2.3”项下方法制备成供试品溶

液, 进样测定, 计算各被测成分的加样回收率和 RSD 值, 结果见表 3, 加样回收率测定结果符合相关要求。

表 3 样品加样回收率结果

Table 3 Recoveries results of targeted standards in samples by three spiked levels

对照品 Reference substance	加样回收率 Sample recovery (%)	RSD (%)
糠醛 Furfural	102.44 ± 3.54	3.51
愈创木酚 Guaiacol	101.26 ± 4.59	4.53
2,6-二甲基苯酚 2,6-Two methyl phenol	101.89 ± 3.45	3.34
2-甲基苯酚 2-Methyl phenol	100.06 ± 3.65	3.59
苯酚 Phenol	101.68 ± 3.87	3.81
2-甲氧基-4-甲基苯酚 2-Methoxy-4-methyl phenol	102.19 ± 3.04	2.98
2,6-二甲氧基苯酚 2,6-Two methoxy phenol	101.52 ± 3.71	3.63
四氯愈创木酚 Tetrachloroguaiacol	101.75 ± 4.66	4.57
1,2,3-三甲氧基苯 1,2,3-Trimethoxy benzene	101.91 ± 3.15	3.06
3,4,5-三甲氧基甲苯 3,4,5-Trimethoxy toluene	100.26 ± 3.63	3.56

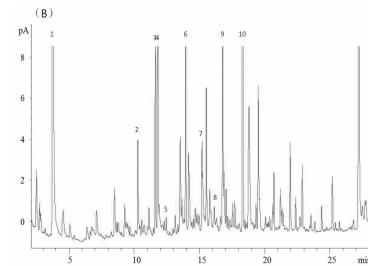
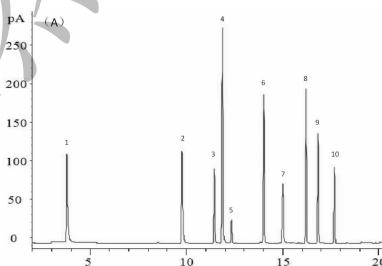


图 2 山楂核干馏油 GC-FID

Fig. 2 GC-FID chromatograms of (A) 10 standards and (B) hawthorn seeds dry distillate oil samples

注:1. 糠醛;2. 苯酚;3. 2-甲基苯酚;4. 愈创木酚;5. 2,6-二甲基苯酚;6. 2-甲氧基-4-甲基苯酚;7. 四氯愈创木酚;8. 1,2,3-三甲氧基苯;9. 2,6-二甲氧基苯酚;10. 3,4,5-三甲氧基甲苯

1. furfural;2. phenol;3. 2-methyl phenol;4. guaiacol;5. 2,6-two methyl phenol;6. 2-methoxy-4-methyl phenol;7. Tetrachloroguaiacol;8. 1,2,3-trimethoxy benzene;9. 2,6-two methoxy phenol;10. 3,4,5-Trimethoxy toluene

2.3.6 含量测定

按照“2.2.3”项下制备方法制备供试品溶液,

分别精密吸取对照品溶液、供试品溶液各 1 μL , 注入气相色谱仪, 测定结果见表 4。

表 4 山楂核干馏油中 10 种化合物含量

Table 4 Content of 10 compounds in hawthorn seeds dry distilled oil

批号 Lot number	糠醛 Furfural (mg/mL)	愈创木酚 Guaiacol (mg/mL)	2,6-二甲基苯酚 2,6-Two methyl phenol (mg/mL)	2-甲基苯酚 2-Methyl phenol (mg/mL)	苯酚 Phenol (mg/mL)	2-甲氧基-4-甲基苯酚 2-Methoxy-4-methyl phenol (mg/mL)	2,6-二甲氧基苯酚 2,6-Two methoxy phenol (mg/mL)	四氯愈创木酚 Tetrachloro Guaiacol (mg/mL)	1,2,3-三甲氧基苯 1,2,3-Trimethoxy benzene (mg/mL)	3,4,5-三甲氧基甲苯 3,4,5-Trimethoxy toluene (mg/mL)
20170701	4.1421	0.2520	0.0047	0.0289	0.0269	0.2719	0.2683	0.0170	0.0156	0.0021
20170702	4.2930	0.2876	0.0047	0.0270	0.0290	0.3099	0.2617	0.0176	0.0161	0.0019
20170703	4.1716	0.2774	0.0043	0.0270	0.0290	0.3063	0.2590	0.0181	0.0161	0.0019
20170704	4.0935	0.3062	0.0050	0.0298	0.0299	0.2760	0.2590	0.0202	0.0169	0.0019
20170705	4.2553	0.2891	0.0049	0.0270	0.0286	0.3078	0.2590	0.0182	0.0151	0.0031
20170706	4.1822	0.2653	0.0045	0.0287	0.0303	0.2724	0.2617	0.0182	0.0107	0.0004
20170707	3.9031	0.2675	0.0042	0.0272	0.0290	0.2786	0.2629	0.0179	0.0140	0.0019
20170708	3.9153	0.2712	0.0047	0.0256	0.0290	0.2976	0.2556	0.0169	0.0143	0.0019
20170709	4.1772	0.3140	0.0045	0.0291	0.0312	0.3494	0.2552	0.0186	0.0156	0.0031
20170710	4.3250	0.2912	0.0049	0.0296	0.0292	0.3114	0.2610	0.0201	0.0159	0.0029
20170711	3.9922	0.3042	0.0043	0.0279	0.0301	0.3474	0.2683	0.0196	0.0161	0.0009
20170712	4.0887	0.3091	0.0049	0.0263	0.0297	0.3202	0.2621	0.0166	0.0156	0.0026
20170713	4.2465	0.2590	0.0045	0.0260	0.0301	0.2822	0.2652	0.0181	0.0133	0.0016
20170714	3.9913	0.2953	0.0049	0.0310	0.0312	0.2965	0.2617	0.0169	0.0143	0.0031
20170715	4.3051	0.2714	0.0045	0.0272	0.0288	0.2832	0.2544	0.0177	0.0138	0.0031
含量均值 Mean value (mg/mL)	4.1388	0.2840	0.0046	0.0279	0.0295	0.3007	0.2610	0.0181	0.0149	0.0022

3 讨论与结论

3.1 对挥发油化学成分分析,采用 GC-MS 法测定,灵敏度高、样品用量少,适合微量成分测定,准确度高。柱温从 40 $^{\circ}\text{C}$ 升至 260 $^{\circ}\text{C}$ 的过程中升温速率设置较慢(8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$),是因为样品成分复杂,若升温过快,则分离效果差,不能达到鉴定各化学组分的要求。

3.2 本实验考察了供试品溶液直接加水溶解经微孔滤膜滤过进样、加甲醇溶解滤过进样、加无水乙醇溶解过滤进样共 3 种制备山楂核干馏油供试品溶液的方法,分别比较了 3 种方法所得的样品谱图,结果显示,加无水乙醇溶解过滤进样所得的谱图检测的成分相对较多,各峰高比例适中,峰形和分离效果较好,基线平稳,因此采用加无水乙醇溶解过滤进样作

为山楂核干馏油供试品溶液的制备方法。

3.3 本实验考察了 HP-5(聚二甲基硅氧烷)石英毛细管柱($30\text{ m} \times 0.20\text{ mm} \times 0.33\text{ }\mu\text{m}$)和 α -DETTM120($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)两种不同类型的色谱柱,结果表明 HP-5(聚二甲基硅氧烷)石英毛细管柱($30\text{ m} \times 0.20\text{ mm} \times 0.33\text{ }\mu\text{m}$)色谱柱分离效果好,柱效高,因此选用该色谱柱。

3.4 本实验利用 GC-MS 联用技术对山楂核干馏油成分进行分离鉴定,共分离出 62 个组分(见表 1)。各组分提取质谱图,经用人工解析及 NIST2008 标准谱库检索定性,以峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量,结果表明,其化学成分主要包括酮类 21 种,占总含量的 5.99%、醛类 4 种,占总含量的 55.96%、酚类 14 种,占总含量的 28.55%、苯类 8 种占总含量的 4.79%、酯类 8 种、烷烃类 4 种,占总含

量的 0.25%、呋喃类 2 种,占总含量的 0.36%、醇类 1 种,占总含量的 0.1%,醛类及酚类为其主要成分。10 种活性成分含量测定结果可以看出糠醛含量较高,研究报道,糠醛具有杀虫杀螨的作用^[15,16];以苯酚为主要成分的苯酚滴耳液有消炎止痛止痒的作用^[17,18];愈创木酚药理活性主要表现为消炎抗菌的作用^[19],这些活性物质作用的发挥,使山楂核干馏油具有较好的抑菌杀菌价值。

因此,本研究开展的山楂核干馏油中的成分定性研究,以及同时建立的山楂核干馏油中 10 种主要活性成分的同时定量分析方法,为更加全面有效地对山楂核干馏油进行质量控制和深入研究提供参考资料,并为合理开发利用山楂核资源提供科学依据。

参考文献

- Chen ZW(陈志伟),Lu SH(陆世海),Liu XC(刘喜成),et al. Optimization of the production process of Crataegus nuclear retorting liquid[J]. *Shaanxi J Tradit Chin Med*(陕西中医),2012,33:227-229.
- Pan Y(潘莹),Lin L(林丽). Research progress of hawthorn fruit[J]. *Lishizhen Med Mater Med Res*(时珍国医国药),2007,18:2972-2973.
- Shen YL(沈燕琳),Wen X(文轩),Li X(李鲜),et al. Henoic compounds and their bioactivities hawthorn[J]. *Acta Hortic Sin*(园艺学报),2013,40:1691-1700.
- Bi TT(毕韬韬),Wu GH(吴广辉). Research progress of comprehensive development and utilization of hawthorn[J]. *Food Res Dev*(食品研究与开发),2015,36:156-158.
- Liu RH(刘荣华),Yu BY(余伯阳),Chen LY(陈兰英),et al. Study on the effect of hawthorn leaf on the respiratory burst of PMN in rats[J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志),2014,9:881-884.
- Zhao SN(赵胜男),Xu BX(徐宝欣),Li MC(李明臣),et al. Study on chemical pattern recognition of hawthorn leaves and the effect of activating blood and removing blood stasis [J]. *Chin Med Mat*(中药材),2017,40:2812-2816.
- Lin CM(林春梅),Liu YH(刘云鹤),Zhou MQ(周鸣谦). Study on bacteriostasis of hawthorn leaf, fruit and seed extracts[J]. *J Anhui Agric Sci*(安徽农业科学),2011,39:22582-22583.
- Zheng Z(郑智),Jiang YY(蒋盈盈),Lin F(林芳),et al. Research on antibacterial effect in vivo of hawthorn fruit stone volatile oil[J]. *Chin J Disinf*(中国消毒学杂志),2017,34:416-418.
- Ye L(叶磊). Study on bacteriostasis and bactericidal effect of Crataegus nuclear retorting oil[J]. *J Beijing Univ Unit*(北京联合大学学报),2003,17:48-51.
- Cao L(曹丽),Sun GB(孙桂波),Guo Y(郭燕),et al. Study on antioxidative effect of hawthorn seeds dry distilled oil in vitro[J]. *Chin Med Mat*(中药材),2009,32:767-770.
- Li JH(李冀红),Mei L(梅龙),Lu ZH(卢朝辉),et al. Suppurative wound healing activity and antibacterial effect of Hong-he-fu-jie Lotion[J]. *Northwest Pharm J*(西北药学杂志),2015,30:592-596.
- Chen XS(陈晓水),Hou HW(侯宏卫),Bian ZY(边照阳). Research progress on application of GC-MS/MS[J]. *J Chin Mass Spectr Soc*(质谱学报),2013,34:308-320.
- Huang FL(黄凤丽). Pogress in the application of gas chromatography in medical examination[J]. *Anhui Agric Sci*(安徽农业科学),2012,40:16037-16053.
- Lin CQ(林陈强),Wang YH(王彦辉),Chen JC(陈济琛),et al. Comparison of volatile components in Xanthii herba and Xanthii fructus by GC-MS L[J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),2016,28:1929-1935.
- Jiang JF(江俊芳). Production and application of furfural [J]. *Chem Engi & Equi*(化学工程与装备),2009,10:137-139.
- Bernal HG,Bernazzani L,Galletti AMR. Furfural from corn stover hemicelluloses. a mineral acid-free approach [J]. *Green Chemistry*,2014,16:3734-3740.
- Pan J(潘杰),Dai XW(戴学文),Li H(李晗),et al. Determination of phenol in phenol ear drops 4-amino antipyrine spectrophotometric[J]. *Tianjin med Univ*(天津医科大学学报),2015,21:87-89.
- Chen XF(陈晓峰),Shen H(沈花). Determination of phenol in Xiaoyan Zhiyang Spiritus by HPLC[J]. *Anti-Infec Pharm*(抗感染药学),2011,8:268-270.
- He WY(何文英),Yao XJ(姚小军),Liu PJ(刘鹏军),et al. Study on the bonding of guaiacol and human immunoglobulin by molecular simulation and spectroscopic method[J]. *Chin J Chin Mater Sci*(中国科学),2007,37:54-63.